Krystallographisch-optische Untersuchungen aromatischer Verbindungen, insbesondere der Zimtsäure und ihrer Halogen-Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Walter Richarz.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Montag, den 9. Januar 1911, Mittags 12 Uhr

im Musiksaal der Universität:

Vortrag:

„Über die blaue Färbung des Steinsalzes"

und

Promotion.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1911.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geh.-Rat Prof. Dr. **Hintze.**

Rigorosum bestanden am 27. 7. 10.

Meinen Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Hintze

an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen sowie für die Förderung meiner Studien meinen verbindlichsten Dank anszusprechen.

Das Material zu nachstehender Arbeit wurde von Herrn Regierungsrat Professor Dr. Erlenmeyer dem mineralogischen Institut der Königlichen Universität Breslau übergeben. Herr Geheimrat Professor Dr. Hintze hatte die Freundlichkeit, mir die nähere Untersuchung zu gestatten.

Zur Untersuchung gelangten folgende Präparate:

I. Zimtsäuren.

1.) Storax-α-Zimtsäure (Kahlbaum).
2.) Storax-α-Zimtsäure aus Äther und Ligroin krystallisiert.
3.) Storax-α-Zimtsäure aus Äther und Alkohol krystallisiert.
4.) Storax-α-Zimtsäure direkt durch Condensation gewonnen.
5.) Storax-α-Zimtsäure aus Coca.
6.) Storax-α-Zimtsäure aus Hondurasbalsam.
7.) Synthetische Zimtsäure.
8.) Hetero-α-Zimtsäure (Hetero-β-Zimtsäure.)

II. Halogenderivate der Zimtsäuren.

a.) Dibromide.

1.) Storaxzimtsäuredibromid aus destilliertem Storaxester.
2.) Storaxzimtsäuredibromid aus Storaxzimtsäure aus Kirschlorbeeröl getrennt.
3.) Storaxzimtsäuredibromid aus Hondurasbalsam.
4.) Storaxzimtsäuredibromid aus schwer löslicher Benzalmalonsäure.
5.) Storax-β-säuredibromid.

6.) Synthetisches Zimtsäuredibromid der synthetischen Zimtsäure Kahlbaum.
7.) Synthetisches Zimtsäuredibromid aus synthetischem Benzaldehyd Schimmel.
8.) Synthetisches Zimtsäuredibromid aus Zimtsäure regeneriert aus synthetischer Phenylbrommilchsäure.
9.) Heterozimtsäuredibromid Kahlbaum.
10.) Heterozimtsäuredibromid aus nat. Benzaldehyd Schimmel.
11.) Heterozimtsäuredibromid aus Heterozimtsäure aus synthetischer Zimtsäure mit SO_4H_2 umgewandelt.
12.) Heterozimtsäuredibromid aus Heterozimtsäure aus Storaxzimtsäure mit SO_4H_2 umgewandelt.
13.) Dibromid der Zimtsäure aus Coca.

b. Dichloride.

1.) Storaxzimtsäuredichlorid.
2.) Synthetisches Zimtsäuredichlorid.

III. Weitere aromatische Verbindungen.

1.) o-Metoxyzimtsäure.
2.) p-Metoxyzimtsäure.
3.) Phenylcyanbrenztraubenester.
4.) Condensationsprodukt aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure.
5.) Benzalaceton.
6.) δ-Benzallävulinsäure.
7.) Benzoylamidozimtsäure.
8.) Benzalmalonsäure.
9.) d-Phenylmilchsäure.

I.

Zimtsäuren.

Das verschiedene Verhalten der künstlichen und der in der Natur im Storax, in den Blättern der Cocapflanze etc. vorkommenden Zimtsäuren legte die Vermutung nahe, dass hier zwei selbständig nebeneinander existierende Zimtsäuren vorhanden seien. Neben den verschiedenen Schmelzpunkten der synthetischen und der Storaxzimtsäure, die allerdings nur um wenige Grade von einander abweichen, — es schmilzt die synthetische Säure bei 132—133°, die Storaxzimtsäure bei 134—135° — zeigt sich auch eine grössere Löslichkeit der synthetischen Säure in Äther und anderen Lösungsmitteln. Am auffälligsten ist aber der Unterschied beider Säuren nach der Krystallisation aus Äther. Die Krystalle der synthetischen Säure sind nur schwer messbar — in vorliegender Arbeit war eine Messung der Krystallwinkel überhaupt nicht ausführbar — (vgl. dazu Berl. Ber. der deutsch. chem. Ges. 1906 39. 287.), die Krystalle der Storaxzimtsäure weisen dagegen stets schöne wohlausgebildete Individuen auf.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen gelang es nun Herrn Professor Dr. Erlenmeyer in Steglitz aus der synthetischen Säure durch fractionierte Destillation des synthetischen Zimtsäureesters eine niedriger siedende Fraktion zu gewinnen, welche nach der Verseifung wohlausgebildete Storaxsäure-Krystalle lieferte. Die höchst siedenden Anteile und der Rückstand ergaben eine der Analyse nach isomere Säure von abweichenden Eigenschaften, welche sich nicht in messbaren Krystallen erhalten liess und welche als Hetero-

zimtsäure bezeichnet wurde. Diese Heterozimtsäure lässt sich ebenso wie auch die Storaxsäure in eine β-Form umwandeln. In der letzteren unterscheidet sie sich aber äusserlich wesentlich von allen anderen Zimtsäuren, sie stellt ein weiches, kreidiges Pulver dar, das krystallographische Beobachtungen unmöglich macht.

1.

Zimtsäure aus Storax-α-Säure. (Kahlbaum).

$C_6H_5—CH—CH—COOH$.

Von der Zimtsäure liegen bereits folgende Messungen vor:

1.) Schabus, Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften, Wien Bd. V. 206. Juli 1850. cf. hierzu Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen und physikalischen Chemie I. 346; II. 504.

2.) Gustav Rose, Annalen der Chemie und Pharmacie 1865. 31. 269.

3.) Arzruni, Groth Zeitschrift für Krystallographie 1,451.

4.) A. Fock, Berliner Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 1906. 39, 1578.

Die Ergebnisse der Messungen der genannten Beobachter sind im folgenden mit den Messungsresultaten dieser Arbeit zum Vergleiche zusammengestellt:

beobachtete Formen: (Fig. 1)

q [011] $\breve{P}\infty$, b [010] $\infty\breve{P}\infty$, m [110] ∞P, r [$\bar{2}$01] $2\breve{P}\infty$

Schabus	Rose	Fock	Richarz
Krystallsystem: monosymmetrisch			
Axenverhältnis: a : b : c =			
0,8590:1:0,3156	—	0,8648:1:0,3142	0,86572:1:0,31418
Axenschiefe β =			
$82°58\frac{1}{2}'$		$82°52'$	$82°55\frac{1}{2}'$

Winkeltabelle:

	Schabus	Rose	Fock		Richarz	
			beob.	ber.	beob.	ber.
m:m (110):(1$\bar{1}$0)	80°54′	81°16′	*81°16′	—	*81°20′	—
q : q(011):(0$\bar{1}$1)	34°46′	34°	*34°38′	—	*34°38′	—
q :m(011):(110)	73°35′		*73°31′	—	*73°33′	—
q :m(011):(1$\bar{1}$0)			83°51′	84° 2′	83°50′	83°56′
r :m($\bar{2}$01):(1$\bar{1}$0)		66°40′	66°39′	66°48′	66°51′	66°48′
r : q($\bar{2}$01):(011)			41°34′	41°34′	41°31′	41°34′
q : b(011):(010)	72°37′	73°	(72°41′)	72°41′	72°40′	72°41′

Arzrunis Winkelmessungen stimmen nach seiner Angabe mit denen von Schabus und Rose „bis auf wenige Minuten“ überein.

Eine von Klinger aus Siegburgit dargestellte Zimtsäure wurde von Herrn Geheimrat Professor Dr. Hintze gemessen. (Berliner Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884. 17, 2744.) Er fand für q : b (011) : (010) an verschiedenen Krystallen 72°24′—73°35′, welche Werte den von Schabus und Rose beobachteten von 72°37′ und 73° entsprechen.

Die Krystalle des vorliegenden Materiales sind schön ausgebildet, farblos, durchsichtig, zum Teil nach der Klinodiagonale, zum Teil nach der Verticalen gestreckt. Sie zeigen tafligen Habitus nach der Symmetrieebene b [010], nach welcher auch eine ausgezeichnete Spaltbarkeit herrscht. Die Fläche r ($\bar{2}$01), welche Fock nicht an allen Individuen antrifft, (Berl. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 1906. 39, 1578.) wurde überall beobachtet. Sie ist mehr oder weniger gut ausgebildet, fast immer matt, aber niemals gebogen oder zerklüftet. Die Flächen m [110] und q [011] sind ebenfalls matt, teilweise auch gewölbt. Die Fläche b [010] erscheint stets hell und glänzend. Infolge der vollkommenen Spaltbarkeit nach dieser Fläche entstehen im Innern der Krystalle manchmal Hohlräume, die die Newtonschen Interferenzfarben deutlich erscheinen lassen.

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene und zwar anscheinend parallel der Fläche r [$\bar{2}$01], mit der Verticalen einen Winkel von 58° bildend für Na-Licht.

Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie und Axe der grössten Elasticität. Der optische Character ist daher positiv. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl [1]) gemessen, beträgt für

Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
$2H_0 = 140°40'$,	$147°46'$,	$155°53'$.

Die gekreuzte Dispersion der Axenebenen ist nicht beträchtlich, doch aber deutlich wahrnehmbar.

An einer senkrecht zur ersten Mittellinie, also senkrecht zur Fläche r $[\bar{2}01]$ und zur Fläche b $[010]$ geschliffenen Platte ergab die Messung der scheinbaren Apertur der optischen Axen in Öl für

Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
$2H_a = 61°33'$,	$57°47'$,	$53°57'$.

Unter Benutzung der Relation

$$\text{tang } V_a = \frac{\sin H_a}{\sin H_0}$$

resultiert hieraus der Wert für den wahren optischen Axenwinkel: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
$2V_a = 57°2'$	$53°24^1/_2'$	$49°46^1/_2'$.

Arzruni gibt für die in Öl beobachtete scheinbare Apertur der optischen Axen an: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
$2H_0 = 149°18'$	$159°6'$	$167°15'$.

Der Brechungsindex des von ihm benutzten Öles ist nicht genannt.

Der mittlere Brechungsquotient β mit Hilfe des Ausdruckes

$$\beta = n \frac{\sin H_a}{\sin V_a}$$

---

[1]) Hier ist ebenso wie bei allen folgenden Messungen Cedernholzöl verwendet worden von den Brechungsquotienten für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$n = 1{,}4969$	$n = 1{,}4990$	$n = 1{,}5014$.

berechnet, ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$\beta = 1{,}6043$	1,6120	1,6187.

Die Messung der Apertur in Luft lieferte: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2E_a = 99^0 49'$	$92^0 49'$	$85^0 58'$.

Die Berechnung mit Hilfe der Beziehung

$$\sin E = \beta \sin V$$ ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2E_a = 99^0 58'$	$92^0 51'$	$85^0 54'$.

Die günstige Lage der optischen Axenebene ermöglichte die Bestimmung des grössten Brechungsquotienten γ.

Durch Abschleifen der Kante r : b $(\bar{2}01) : (010)$ wurde ein Prisma hergestellt mit einer brechenden Kante parallel der ersten Bisectrix. Der brechende Winkel betrug $11^0 6'$. Die Symmetrieebene (010) fungierte als Incidenzfläche. Die Lichtstrahlen fielen senkrecht auf. Es wurde erhalten für den vertical schwingenden Strahl der Wert des grössten Brechungsindex γ.

Die Ablenkungsminima für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
$\delta_1 = 9^0 29'$	$9^0 35'$	$9^0 38'$

ergaben

$\gamma = 1{,}8488$	1,8576	1,8606.

Der horizontal schwingende Strahl ergab noch einmal den mittleren Brechungsquotienten β. Aus den Ablenkungen: für:

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
$\delta_2 = 6^0 44'$	$6^0 50'$	$6^0 58'$

wurde berechnet:

$\beta = 1{,}6027$,	1,6115,	1,6205.

Diese Resultate für β weichen von den oben angegebenen erst in der dritten Decimalstelle ab.

Aus der Formel

$$\cos V = \sqrt{\frac{1/\beta^2 - 1/\gamma^2}{1/\alpha^2 - 1/\gamma^2}}$$

ergibt sich schliesslich der kleinste Brechungsquotient α:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
	$\alpha = 1{,}5488$,	1,5647,	1,5780.

Bezüglich der Storax-α-Zimtsäure machte Herr Dr. Fock an Herrn Regierungsrat Professor Dr. Erlenmeyer noch folgende briefliche Mitteilung:

„Wählt man die als Hemidoma r[$\bar{2}$01] bezeichnete Fläche zum Pinakoid [100], das Prisma m [110] zur vorderen Hemipyramide [111] und desgleichen das Klinodoma q [011] zur hinteren Hemipyramide [$\bar{2}$11], so wird nicht allein die Ebene der optischen Axen parallel dem Pinakoid [100], sondern auch die Axenschiefe β nahezu 90°, sodass man innerhalb der Fehlergrenzen der bisherigen Messungen die Substanz als rhombisch bezeichnen kann.“

Die Dispersion der optischen Axenebenen jedoch, die auf b [010] als gedrehte und auf einer senkrecht zur Fläche r [$\bar{2}$01] und b [010] geschliffenen Platte als horizontale, wenn auch nur schwach, wahrgenommen wurde, stellt die Zugehörigkeit zum monoklinen System sicher.

2.

Storax-α-Zimtsäure aus einem Gemisch von Äther und Ligroin krystallisiert.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen

q [011] P ∞ b [010] ∞ P ∞ m [110] ∞ P

Axenverhältnis

a : b : c = 0,86178 : 1 : 0,31259

Achsenschiefe β : 83°8¼′.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
q : q $(0\bar{1}1) : (011)$	*34°29′	—
b : m (010) : (110)	*49°27′	—
q : m (011) : $(\bar{1}10)$	*83°55′	—
m : m $(\bar{1}10) : (1\bar{1}0)$	80°59′	81°6′
q : m $(0\bar{1}1) : (110)$	73°21′	73°29¾′
q : b (011) : (010)	72°46′	72°45½′

Die Krystalle sind klein, zum Teil wachsglänzend zum Teil glashell. Sie zeigen durchaus säuligen Habitus. Die Fläche b (010) tritt ganz zurück und schrumpft bei einzelnen Individuen zu einer feinen, glänzenden Linie zusammen. Die Prismenflächen m (110) sind dagegen in der Ausbildung sehr bevorzugt und zeigen entgegen anderen Storaxzimtsäurepräparaten stets eine schöne glatte Beschaffenheit. Nach der Symmetrieebene b (010) herrscht eine vollkommene Spaltbarkeit.

Die Fläche r $(\bar{2}01)$ wurde nirgends beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene und ist gegen die Vertikale unter einem Winkel von ca. 58° nach vorn geneigt. Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie und Axe der grössten Elasticität, der optische Charakter ist also positiv.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, ergab die Werte: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
$2H_0 = 142°26′$,	148°35′	157°51′.

3.

Storax-α-Zimtsäure aus Äther und Alkohol krystallisiert.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}86478 : 1 : 0{,}31419$

Axenschiefe $\beta = 82°53^1/_2'$

beobachtete Formen: (Fig. 2)

q (011) $\breve{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, m (110) ∞P, r ($\bar{2}$01) $2\breve{P}\infty$

s (021) $2\breve{P}\infty$

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
q : m (011) : (110)	*73°32′	—
q : q (011) : (0$\bar{1}$1)	*34°38′	—
m : m (110) : (1$\bar{1}$0)	*81°16′	—
q : s (011) : (021)	14°45′	$14°49^3/_4'$
q : r (011) : ($\bar{2}$01)	41°46′	41°52′
m : r ($\bar{1}$10) : ($\bar{2}$01)	66°37′	66°33′
s : b (021) : (010)	57°54′	$57°51^1/_2'$
q : b (011) : (010)	72°40′	72°41′
m : b (110) : (010)	49°18′	49°22′
s : m (021) : (110)	64°43′	64°47′
s : m (021) : ($\bar{1}$10)	—	74°31′
q : m (011) : ($\bar{1}$10)	83°56′	83°59′

Die Krystalle sind farblos, taflig nach dem Klinopinakoid (010), nach der Klinoaxe bis zu einer Länge von ca. $3^1/_2$ cm gestreckt. Die Tafelfläche, nach der eine ausgezeichnete Spaltbarkeit herrscht, ist stets glatt und hell glänzend, die Prismenflächen m (110) geben ebenfalls gute Reflexe, die Klinodomen q (011) und s (021) sind dagegen immer matt, bisweilen auch gewölbt, manchmal rillig, so dass die Feststellung des richtigen Spiegelbildes mit Schwierigkeiten verknüpft ist. An einigen Individuen wurde auf diesen Flächen ausserdem eine feine Längsstreifung wahrgenommen. Das

Hemidoma r $(\bar{2}01)$ (s. Fig. 1), das an den einzelnen Krystallen mit s (021) abwechselt, ist glatt und eben.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und geht der Fläche r $(\bar{2}01)$ parallel. Der optische Charakter ist positiv. Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab die Werte:

für Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 140°41'$,	$148°21'$	$157°4'$.

4.

Storax-α-Zimtsäure direkt durch Condensation von gewöhnlichem Benzaldehyd bei Gegenwart von Kupfer gewonnen.

(Privatmitteilung).

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}86518 : 1 : 0{,}31771.$

Axenschiefe: $\beta = 82°56'$

beobachtete Formen:

q (011) $\breve{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, m (110) ∞P.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
q : m $(0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	*73°27′	—
q : b $(0\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	*72°30′	—
m : b $(1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	*49°21′	—
q : q $(011) : (0\bar{1}1)$	35° 1′	35°
m : m $(110) : (1\bar{1}0)$	81°21′	81°18′
q : m $(0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0)$	83°50′	83°52′.

Die Krystalle sind schwach gelblich, ziemlich durchsichtig, taflig nach dem Klinopinakoid b (010), nach welchem ausgezeichnete Spaltbarkeit herrscht. Fast bei allen Krystallen

ist die linke Symmetriehälfte stärker ausgebildet als die rechte. Die Fläche r ($\bar{2}01$) wurde nirgends beobachtet.

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene und ist gegen die Vertikale um etwa 58° nach vorn geneigt, würde also einer Fläche ($\bar{2}01$) parallel gehen.

Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 140°20'$,	$147°37'$,	$157°36'$.

Der optische Charakter ist positiv.

5.

Storax-α-Zimtsäure aus Coca.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}86436 : 1 : 0{,}31447.$

Axenschiefe: $\beta = 82°58'$

beobachtete Formen:

q (011) $\breve{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, m (110) ∞P, r ($\bar{2}01$) $2\breve{P}\infty$

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
m : m (110) : ($1\bar{1}0$)	*81°15′	—
q : q (011) : ($0\bar{1}1$)	*34°40′	—
q : m (011) : (110)	*73°35′	—
r : m ($\bar{2}01$) : ($\bar{1}10$)	66°42′	$66°43\frac{1}{2}'$
r : q ($\bar{2}01$) : (011)	41°32′	41°35′
m : b (110) : (010)	49°20′	$49°22\frac{1}{2}'$
q : b (011) : (010)	72°38′	72°40′.

Die schönen, klaren, glasglänzenden Krystalle gleichen in allem den vorher beschriebenen Zimtsäuren, nur sind sie sämtlich nach der Vertikalen gestreckt und verlassen auch zum Teil den tafelförmigen Habitus und nehmen mehr säuligen Charakter an.

Die Fläche r ($\bar{2}01$) wurde nur an 2 Individuen wahrgenommen. Nach dem Klinopinakoid herrscht höchst vollkommene Spaltbarkeit.

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene und geht der Fläche r ($\bar{2}01$) parallel. Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie und Axe der grössten Elasticität.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 142°38'$,	$148°40'$	$157°58'$.

6.

Storax-α-Zimtsäure aus Hondurasbalsam gewonnen.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

a : b : c 0,85446 : 1 : 0,31413

Axenschiefe: $\beta = 82°59'$

beobachtete Formen:

q (011) $\breve{P}\infty$, m (110) ∞P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, r ($\bar{2}01$) $2 \breve{P} \infty$.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
m : m (110) : ($\bar{1}10$)	*80°37′	—
q : q (011) : (0$\bar{1}$1)	*34°58′	—
q : m (011) : (110)	*73°40′	—
m : b (110) : (010)	49°42′	49°41½′
m : r (110) : ($\bar{2}01$)	66°32′	66°30′
q : r (011) : ($\bar{2}01$)	41°47′	41°50½′
q : b (011) : (010)	72°40′	72°41′.

Die Krystalle sind glänzend, durchsichtig, taflig nach der Symmetrieebene b (010), bis 1 cm lang und hoch, ½ cm dick. Im Gegensatz zu den anderen Storaxzimtsäurepräparaten ist hier die Fläche r ($\bar{2}01$) stark entwickelt, bisweilen die Klinodomen q (011) an Ausdehnung übertreffend. Dabei

ist sie nicht immer glatt und eben, sondern häufig ohne Glanz, dazu rillig und gewölbt. Beide Symmetriehälften sind gleich stark ausgebildet. Nach dem Klinopinakoid herrscht vollkommene Spaltbarkeit.

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, gegen die Verticale um ca 58° geneigt nach vorn, der Fläche r ($\bar{2}01$) also parallel gehend. Der optische Charakter ist positiv.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 141°20'$	$147°40'$	$157°19'$.

7.

Synthetische Zimtsäure.

Ein Präparat synthetischer Zimtsäure, aus Äther krystallisiert, (Berliner Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1906. 39,287) gestattete keine Krystallmessung. Die Krystalle bildeten weisse, silberglänzende Schuppen in dichten Aggregaten. Einzelne grössere Individuen von tafligem Habitus liessen sich nach der Tafelfläche höchst vollkommen spalten. Abgespaltene dünne Blättchen waren schön klar und durchsichtig und zeigten ein ungestörtes Interferenzbild. Der optische Axenwinkel ist um etwa 1° grösser als bei den Storaxzimtsäuren. Gemessen wurde die scheinbare Apertur der optischen Axen in Cedernholzöl und die Werte gefunden: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 143°56'$	$149°35'$	$159°2$.

Der optische Charakter ist positiv.

8.

Heterozimtsäure. (α-Säure).

(Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1909. 42, 504—506.)

Die Krystalle bilden kleine leichte silberglänzende Flitter mit elliptischer Begrenzung und lassen keine Winkelmessung zu.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Ellipsenfläche. Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 142°44'$,	$147°32'$	$156°31'$.

Der optische Charakter ist positiv. —

Die Hetero-β-Zimtsäure stellt ein weisses, kreideähnliches Pulver dar. (Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 42, 506ff.)

Unter den Storax-α-Zimtsäuren, die meist in schönen, wohlgebildeten Krystallen auftreten, ist das Klinodoma s (021) bei dem aus Äther und Alkohol krystallisierten Präparate bemerkenswert. Diese Form, die bei dem oben (3) beschriebenen Krystallen an jeder Symmetriehälfte in der Lage (021) und $(0\bar{2}1)$ auftritt, wurde ausserdem noch an einigen wenigen Individuen aus Äther krystallisierter Storaxzimtsäure, sowie bei Krystallen, die aus aktiver Phenylmilchsäure und Phenylbrommilchsäure hergestellt waren, teils in der Lage (021) und $(0\bar{2}1)$ an ein und demselben Individuum, also nur auf einer Symmetriehälfte, wahrgenommen, teils auch in der Lage rechts oben (021) und links unten $(0\bar{2}\bar{1})$ bezw. nach einer Drehung von 180° um die Symmetrieaxe rechts unten $(02\bar{1})$ und links oben $(0\bar{2}1)$ beobachtet, sodass bei günstigsten Krystallisationsbedingungen ein gleichzeitiges Auftreten dieser Form an allen vier Kanten (q : b) ((011) : (010)) höchst wahrscheinlich ist. (Fig. 3).

Von der synthetischen- und der Hetero-α-Säure konnten nur die optischen Axenwinkel beobachtet und ihre scheinbare

Apertur in Cedernholzöl gemessen werden. Sie weichen wenig von einander ab und stimmen im wesentlichen mit den Storaxzimtsäurepräparaten überein. Die Dispersion ist etwas geringer. Die Hetero-β-Zimtsäure liess gar keine krystallographische Untersuchung zu.

Das Präparat aus Coca erweist sich ebenfalls als identisch mit den Storaxzimtsäuren.

In folgender Tabelle sind die Axenschiefe, Axenverhältnis und scheinbare Apertur der optischen Axen für Na-Licht von den Zimtsäurepräparaten zum Vergleiche zusammengestellt:

Tabelle

der krystallographischen Elemente der Zimtsäuren:

No.	Name	Axen schiefe $\beta =$	Axenverhältnis $a : b : c =$	opt. Axenwinkel in Cedernholzöl für Na-Licht $2H_0 =$
1.	Zimtsäure aus Storax-α-Säure (Kahlbaum)	82°55½'	0,86572:1:0,31418	147°46'
2.	Storax-α-Zimtsäure aus Aether und Ligroin krystallisiert	83°8¼'	0,86178 : 1 : 0,31259	148°35'
3.	Storax-α-Zimtsäure aus Aether und Alkohol kryst.	82°53½'	0,86478:1:0,31419	148°21'
4.	Storax-α-Zimtsäure direkt durch Condensation gew.	82°56'	0,86518:1:0,31771	147°37'
5.	Storax-α-Zimtsäure aus Coca	82°58'	0,86436:1:0,31447	148°40'
6.	Storax-α-Zimtsäure aus Hondurasbalsam	82°59'	0,85346:1:0,31413	147°40'
7.	Synthetische Zimtsäure	—	—	149°35'
8.	Hetero-α-Zimtsäure	—	—	147°32'

Nach Abschluss dieser Untersuchungen erschienen Messungen von Riiber und Goldschmidt „Über den Unterschied von Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure“ (Berl. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1910, 43,453),

Riiber und Goldschmidt

Axenverhältnis: a : b : c = 0,8627 : 1 : 0,3138.

Axenschiefe $\beta = 83^0 10^1/_2'$

m:b (110):(010)	*49°25′
q :b (011):(010)	*72°41½′
q :m(011):(110)	*73°45½′
m:r (011):($\bar{2}$01)	41°30′
q :m(011):($\bar{1}$10)	83°50′
m:r (110):($\bar{2}$01)	66°37′
s : b(021):(010)	58°4½′

Ihre Messungen weichen nicht viel von den oben angegebenen ab.

Angaben über die Grösse der Apertur der optischen Axen sind von den genannten Beobachtern nicht gemacht worden. — Sie gelangen zu dem Resultate, dass die Erlenmeyersche synthetische Zimtsäure ein Gemisch von Monochlorzimtsäure mit Storaxsäure sei.

II.

Halogenderivate der Zimtsäuren.

a) Zimtsäuredibromide.

Wegen des mangelhaften Krystallisationsvermögens der synthetischen- sowie der Heterozimtsäure konnte ein durchgreifender krystallographischer Unterschied, der eine Verschiedenheit der Säuren offenbarte, nicht gefunden werden. Um aber weiteres Material für diesen Nachweis zu gewinnen, wurden von Herrn Professor Dr. Erlenmeyer die Dibromide dieser Säuren dargestellt, um aus etwaigen krystallographischen Unterschieden dieser Präparate auf eine Verschiedenheit der zugrunde liegenden Säuren schliessen zu können. Es zeigte sich nämlich, dass aus den Dibromiden durch Abspaltung des Broms die zur Darstellung der Dibromide verwendeten Zimtsäuren zurückerhalten wurden. (Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1909. 42, 2663).

Das Dibromid der synthetischen Zimtsäure ist bereits von Bodewig gemessen worden. (Phenylbibrompropionsäure, Groth, Zeitschrift für Krystallographie, III, 391).

Eine zweite, mit der Bodewig'schen in keiner Weise übereinstimmende Messung wurde von Herrn Dr. Fock unternommen. Ihr lag ein Liebermannsches Präparat zugrunde. (Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1895 28. II. 2243).

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf eine grössere Zahl von Dibromiden der oben genannten Säuren verschiedenster Herkunft[1]).

[1]) Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1909. 42, 518.

1.

Storaxzimtsäuredibromid aus dest. Storaxester.

C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

a : b : c = 0,24300 : 1 : 0,33670.

Axenschiefe: $\beta = 78^0 17'$.

Beobachtete Formen: (Fig. 3.)

o (111) — P, p ($1\bar{1}1$) + P, c (001) o P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
o : o (111) : ($1\bar{1}1$)	*20°2′	—
p : p ($11\bar{1}$) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	*24°14′	—
p : o ($11\bar{1}$) : (111)	*69°50′	—
o : b (111) : (010)	79°53′	79°57′
p : b ($1\bar{1}1$) : (010)	77°50′	77°53′
o : c (111) : (001)	47°30′	47°26′
p : c ($1\bar{1}1$) : ($00\bar{1}$)	62°44′	62°44′
p : o ($1\bar{1}1$) : ($1\bar{1}1$)	74°25′	74°18′.

Die weissen, durchscheinenden Krystalle sind säulig nach der Klinodiagonale gestreckt. Ihre Dimensionen etwa 3:10:4mm. Sie treten häufig zu dichten Aggregaten zusammen, nicht selten sind Parallelverwachsungen nach der Symmetrieebene (010) $\infty \breve{P} \infty$, desgleichen auch Zwillinge nach der Basis (001), 0 P. Nach der Symmetrieebene herrscht Spaltbarkeit.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene und für Na-Licht fast genau senkrecht zur Basis (001), 0 P. Sie weicht nach der Figur orientiert für Li-Licht etwa 1° nach vorn, für Tl-Licht ebensoviel nach hinten ab. Die Axenbilder erscheinen gestört.

Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht:
app. 46°21′	46°34′	46°58′.

Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität, der optische Charakter ist daher positiv. Durch b (010) ist die gekreuzte Dispersion deutlich erkennbar.

In den Kreis der Untersuchungen wurden ferner noch gezogen Dibromide der Storaxzimtsäure, die gewonnen wurde

2) aus Kirschlorbeeröl,

3) aus Hondurasbalsam,

4) aus schwerlöslicher Benzalmalonsäure.

(Berl. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1909 42, 2649ff.)

Sämtliche Präparate stellen äusserst kleine, aber glasklare glänzende Blättchen dar. Sie treten häufig zu Parallelverwachsungen nach (010) zusammen, nach welcher Fläche auch Spaltbarkeit herrscht. Die Umrisse der Blättchen, die denen der anderen Storaxzimtsäuredibromide gleichen, weisen auf das monosymmetrische System hin. Sie verkörpern gewissermassen die Symmetrieebene.

Im Vergleich zu dem oben behandelten Storaxzimtsäuredibromide fällt bei diesen Präparaten die grössere Klarheit und Durchsichtigkeit auf, daher auch das Interferenzbild ziemlich deutlich und klar erscheint, ganz besonders schön und farbenprächtig bei dem Präparat aus Kirschlorbeeröl.

Die gekreuzte Dispersion ist deutlich erkennbar.

Die scheinbaren optischen Axenwinkel dieser drei Präparate, in Cedernholzöl gemessen, sind folgende:

2) Präparat aus Kirschlorbeeröl, für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 46^{0}32'$	$46^{0}48'$	$47^{0}9'$

3) Präparat aus Hondurasbalsam, für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 46^{0}35'$	$46^{0}50'$	$47^{0}11'$

4) Präparat aus schwerlöslicher Benzalmalonsäure, für

Li-Licht	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 46^{0}39'$	$46^{0}57'$	$47^{0}15'$.

5.

Storax-β-Zimtsäuredibromid.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}24516 : 1 : 0{,}34196.$

Axenschiefe: $\beta = 79^{0}46^{1}/_{2}'$

Beobachtete Formen:

c (001) o P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, o (111) — P, p ($1\bar{1}1$) + P

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
o : c (111) : (001)	*48°37′	—
o : o (111) : ($1\bar{1}1$)	*20°34′	—
p : p ($1\bar{1}1$) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	*24°16′	—
o : p (111) : ($1\bar{1}1$)	69°31′	$69^{0}27^{1}/_{2}'$
o : b ($1\bar{1}1$) : (010)	79°45′	79°43′
o : p ($1\bar{1}1$) : ($11\bar{1}$)	74°13′	app. 73°59′
p : c ($1\bar{1}1$) : ($00\bar{1}$)	61°55′	$61^{0}58^{1}/_{2}'$.

Der Habitus der Krystalle ist derselbe wie bei den anderen Storaxzimtsäuredibromiden, nach der Klinodiagonalen gestreckt. Im Gegensatz zu den α-Säurepräparaten treten hier keine Parallelverwachsungen auf. Die Farbe ist weiss. Die Krystalle sind ziemlich durchsichtig, bei längerem Liegen an der Luft werden sie an der Oberfläche mehlig.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Basis und Symmetrieebene für Na-Licht. Für Li-Licht weicht sie etwa 1—2° nach vorn, für Tl-Licht nach hinten ab.

Das Interferenzbild erscheint gestört. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
app.	$2H = 53^{0}32'$	$54^{0}6'$	$55^{0}17'$.

Der optische Charakter ist positiv.

Die Dispersion sowie auch der optische Axenwinkel sind etwas grösser als bei den Dibromiden der α-Säure.

6.

Synthetisches Zimtsäuredibromid, aus Kahlbaums synthetischer Säure.

Dieses Präparat ist bereits von Bodewig gemessen worden. (Groth, Zeitschrift für Krystallographie, 3, 391). Seine Messungresultate sind im folgenden mit den Ergebnissen dieser Arbeit zum Vergleiche zusammengestellt:

Bodewig	Richarz
Krystallsystem: monosymmetrisch.	
Axenverhältnis:	
a : b : c=0,23916 : 1 : 0,34693,	0,24239 : 1 : 0,35131
Axenschiefe: $\beta = 78^{0}38'$	$\beta = 78^{0}39^{1}/_{2}'$

Beobachtete Formen:

c (001) o P, b (010) ∞ P̄ ∞, p (11$\bar{1}$) + P, o (111) — P.

Winkeltabelle.

		beobachtet	berechnet
c : o (001) : (111)	*48°41′	*48°41′	—
o : o (111) : (1$\bar{1}$1)	*20°8′	*20°25′	—
o : p (111) : (11$\bar{1}$)	67°20′	*67°21′	—
p : p (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1)	24°8′	24°59′	25°7′
c : p (001) : (11$\bar{1}$)	*63°59′	54°2′	63°58′
p : o (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1)	—	72°5′	71°58′.

Die Krystalle des vorliegenden Präparates sind schlecht ausgebildet, die Winkelmessungen sind aber trotzdem nicht als angenäherte Werte anzusehen, weil einmal aus zahlreichen Messungen die Mittel genommen wurden, und dann auch diese mit etlichen Werten übereinstimmten, die aus der Beobachtung zwar äusserst lichtschwacher, aber scharf umgrenzter Signale resultierten. Die Krystalle sind weiss, glasglänzend, in dünneren Tafeln klar durchsichtig. Ihre Flächen erscheinen zum Teil nach aussen gewölbt, zum Teil concav. Die Pyramidenflächen o (111) und p (11$\bar{1}$) treten fast immer lang und schmal auf, die Basis c (001) erscheint stark verkürzt. Nach der Symmetrieebene b (010) sind Parallelverwachsungen nicht selten.

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene (010) und für Na-Licht fast genau senkrecht zur Basis c (001).

Für Li-Licht weicht sie um etwa 1—2° nach vorn ab, für Tl-Licht um ebensoviel nach hinten.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 54°17'$	$55°50'$	$56°58'$ app.

Diese Werte sind wegen des stets gestörten Interferenzbildes nur angenähert. Bodewig fand einen Winkel von app. $57^1/_2$ (Na-Licht). Der Brechungsquotient des von ihm benutzten Öles ist nicht angegeben.

Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität. Der optische Charakter ist daher positiv. Zwillingskrystalle wurden nicht beobachtet.

7.

Dibromid aus synthetischer Zimtsäure.

Die Zimtsäure wurde dargestellt mit Schimmels natürlichem, blausäurefreiem Benzaldehyd. (Privatmitteilung.)

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}23916 : 1 : 0{,}34693.$

Axenschiefe: $\beta = 77°37^1/_2$.

Beobachtete Formen: (Fig. 4.)

c (001) o P, p $(11\bar{1})$ + P, b(010) ∞ P ∞, o (111) — P.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
o : o (111) : $(1\bar{1}1)$	*20°18′	—
p : p $(11\bar{1})$: $(\bar{1}\bar{1}1)$	*24°43′	—
c : o (001) : (111)	*48°39′	—
o : p (111) : $(11\bar{1})$	65°33′	65°36′
p : c $(11\bar{1})$: $(00\bar{1})$	65°40′	65°45′
o : b (111) : (010)	79°50′	79°51′
p : o $(11\bar{1})$: $(1\bar{1}1)$	70°39′	70°20′.

Die vorliegenden Krystalle sind etwa 1 cm lang, 1 mm breit und $^1/_2$ cm hoch. Sie sind glasglänzend, etwas spröde. Die Farbe ist weiss. Der Habitus ist der des vorigen Präparates. Die Neigung, weniger gut zu krystallisieren als die Storaxzimtsäuredibromide, analog der zugrunde liegenden synthetischen Zimtsäure (Berl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1906 39, 287), ist unverkennbar. Neben zahlreichen Parallelverwachsungen nach b(010) treten die einzelnen Individuen auch häufig zu dichten, unregelmässigen Aggregaten zusammen. Nach der Symmetrieebene herrscht Spaltbarkeit. Die Pyramidenflächen sind bisweilen stark verlängert, die Basis tritt in diesem Falle sehr zurück. Die Beschaffenheit der Flächen ist unregelmässig, teils gewölbt, teils zerklüftet, fast niemals glatt und eben, die richtigen Spiegelbilder sind infolgedessen schwer zu erkennen, die oben angegebenen Winkelwerte sind die Mittel aus zahlreichen Messungen.

Dünne nach der Symmetrieebene (010) abgespaltene Blättchen sind ziemlich klar und durchsichtig, zeigen aber ein gestörtes Interferenzbild. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene und für Na-Licht fast genau senkrecht zur Basis (001), für Li-Licht weicht sie etwa um 2° nach vorn, für Tl-Licht 1—2° nach hinten ab. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
app. $2H = 56°54'$	$57°2'$	$57°40'$.

Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität, der optische Charakter ist also positiv.

Zwillingskrystalle wurden nicht beobachtet.

8.

Synthetisches Dibromid aus Zimtsäure, regeneriert aus synthetischer Phenylbrommilchsäure.

Dieses Präparat weist äusserst kleine, glänzende Blättchen auf, deren Umrisse den Habitus der oben behandelten Dibromide erkennen lassen. Die Blättchen sind klar, durchsichtig und zeigen ein gestörtes Axenbild.

Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab die Werte für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 56°40'$	$56°52'$	$57°10'$ app.

Der optische Charakter ist positiv.

9.

Heterozimtsäuredibromid (Kahlbaum).

(Berl. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1909. 42. 2. und 2667.)

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}25738 : 1 : 0{,}33346.$

Axenschiefe $\beta = 82°29'$.

Beobachtete Formen: (Fig. 5.)

c (001) o P, o (111) − P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, p ($1\bar{1}1$) + P.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
c : o (001) : (111)	*48°36'	—
o : p (111) : ($11\bar{1}$)	*73°27'	—
p : p ($11\bar{1}$) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	*24°24'	—
o : o (111) : ($1\bar{1}1$)	21°29'	21°31'
p : c ($11\bar{1}$) : ($00\bar{1}$)	58°1'	57°57'
p : o ($11\bar{1}$) : ($1\bar{1}1$)	—	78°3'
o : b (111) : (010)	79°16'	79°15'.

Die Krystalle dieses Präparates bilden dünne, glasklare Blättchen, die selten die regelmässigen Umrisse der Krystallform zeigen.

Die beobachteten Krystallflächen waren zwar äusserst klein, aber doch glatt und eben. Die Signale erschienen sehr lichtschwach, jedoch scharf umgrenzt, so dass den Messungen wenig Ungenauigkeit anhaften dürfte.

Im Gegensatz zu den synthetischen Zimtsäuredibromiden ist das Axenbild des Heterozimtsäuredibromids ungestört, klar und deutlich; im weissen Lichte betrachtet, äusserst farbenprächtig. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Die Auslöschungsrichtung ist auf b(010) gegen die Basis geneigt und zwar für Li-Licht um etwa 2—3° nach vorn, für Na-Licht etwa $^1/_2{}^0$ in derselben Richtung, für Tl-Licht um etwa 2° nach hinten. Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität, der optische Charakter ist also positiv.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, ergab für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 55°20'$	$55°45'$	$56°10'$.

10.

Heterozimtsäuredibromid,

gewonnen aus synthetischer Zimtsäure, die aus natürlichem, blausäurefreiem Benzaldehyd Schimmel dargestellt worden war, durch Trennung herausgearbeitet. (Privatmitteilung).

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenschiefe: $\beta = 82°30'$.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}25521 : 1 : 0{,}33164$.

Beobachtete Formen:

c (001) o P, o (111) — P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, p ($1\bar{1}1$) + P.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
o : o (111) : ($1\bar{1}1$)	*21°24′	—
b : p (11$\bar{1}$) : (010)	*77°48′	—
p : o (11$\bar{1}$) : (111)	*73°19′	—
o : c (111) : (001)	48°36′	48°22′
p : c (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$)	57°57′	58°19′
o : p ($\bar{1}$11) : (11$\bar{1}$)	77°52′	77°56′
o : b (111) : (010)	79°20′	79°18′.

Leider war es bei diesem Präparat nicht möglich, die Messungen über eine grössere Anzahl von Krystallen auszudehnen. Das Präparat bestand fast ganz aus mikroskopisch kleinen Blättchen. Die oben angegebenen Winkelwerte sind die Mittel von 4 Krystallmessungen.

Die kleinen Krystalle sind schön glasklar und lassen ebenso wie das erste Heterozimtsäuredibromid ein farbenprächtiges Interferenzbild mit gekreuzter Dispersion erkennen. Die Lage der optischen Axenebene ist dieselbe, der optische Charakter ist ebenfalls positiv.

Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
2H = 55°22′	55°42′	56°7′.

Auch diese Werte stimmen mit denen des vorigen Heterozimtsäuredibromides gut überein.

Einer Untersuchung wurde ferner noch unterzogen ein

11.

Heterozimtsäuredibromid

aus Heterosäure aus synthetischer Zimtsäure mit SO_4H_2 umgewandelt und ein

12.

Heterozimtsäuredibromid

aus Heterosäure aus Storaxsäure mit SO_4H_2 umgewandelt. (Privatmitteilung).

Beide Präparate stellen äusserst kleine, glasklare, glänzende Blattchen dar, die den Umrissen nach zu urteilen

den Habitus der übrigen Dibromide besitzen. Wieder erscheint ein farbenprächtiges ungestörtes Interferenzbild in weissem Lichte, das durch seine gekreuzte Dispersion die Zugehörigkeit zum monosymmetrischen System sichert. Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl gemessen, ergab für das erste Präparat:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
	$2H = 58°30'$	$58°48'$	$29°20'$

für das zweite Präparat:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
	$2H = 57°42'$	$58°$	$58°24'$.

Der optische Charakter beider Präparate ist positiv.

13.

Dibromid der Zimtsäure aus Coca.

Bei den Krystallen dieses Präparates lassen sich 2 Typen unterscheiden.

Der erste Typus zeigt Individuen von der Art der bisher beschriebenen Dibromide der Storaxzimtsäure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenschiefe: $\beta = 78°39\frac{1}{2}'$.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}23977 : 1 : 0{,}34735$.

Beobachtete Formen: (Fig. 6. I.)

o (111) — P, c (001) o P, p (111) + P, b (010) ∞ P̄ ∞.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
o : o (111) : $(1\bar{1}1)$	*20°11′	—
o : p (111) : $(11\bar{1})$	*67°25′	—
o : c (111) : (001)	*48°40′	—
p : p $(11\bar{1})$: $(1\bar{1}\bar{1})$	24°13′	$24°10\frac{1}{2}'$
p : b $(11\bar{1})$: (010)	77°56′	$77°54\frac{3}{4}'$
o : p $(1\bar{1}1)$: $(11\bar{1})$	—	72°3′
o : b (111) : (010)	79°53′	79°55′
p : c $(11\bar{1})$: $(00\bar{1})$	63°57′	63°55′

Die Krystalle sind ziemlich klein, glasglänzend, durchscheinend, in dünneren Tafeln durchsichtig, leicht spaltbar nach der Symmetrieebene b (010). Einzelne Krystalle lassen auf b (010) eine hellere und dunklere Färbung erkennen, deren Grenzlinie parallel der Kante c : b (001) : (010) den Krystall ziemlisch scharf in zwei Teile teilt. Bei leisem Drucke zerbricht der Körper an dieser Stelle. Andere Individuen zeigten eine gleiche Verschiedenheit in der Färbung in den Symmetriehälften.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene (010) und für Na-Licht fast genau senkrecht zur Basis (001). Für Li-Licht ist sie um einen geringen Betrag nach vorn, für Tl-Licht nach hinten geneigt. Das Axenbild erscheint immer gestört. Die Hyperbeln fehlen regelmässig.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl beobachtet, ergab die angenäherten Werte:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
	$2H = 46^0 9'$	$46^0 25'$	$47^0 1'$.

Der optische Charakter ist positiv.

Bei den Krystallen des zweiten Typus zeigte sich eine scheinbare Annäherung an das rhombische System. (Fig. 6. II).

Beobachtet wurden die Formen:

c (001) o P, b (010) $\infty \breve{P} \infty$, m (101) $P \overline{\infty}$.

Winkeltabelle.

m : m (101) : $(10\overline{1})$ schwankt zwischen $50^0 43'$—$53^0 54'$

c : m (001) : (101) „ „ $63^0 2$ —$64^0 39'$.

Die Krystalle zeigen auf den scheinbaren Makrodomen m (101) und der Basis c (101) eine feine Streifung, die der Kante b : c (010) : (001) parallel geht.

Das optische Axenbild ist gestört. Die optische Axenebene steht senkrecht (001) und (010). Der optische Axenwinkel, in Cedernholzöl beobachtet, ergab die angenäherten Werte: für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H = 46^0 15'$,	$46^0 22'$	$46^0 38'$.

Durch die Fläche c (001) konnte ein Interferenzbild nicht beobachtet werden.

Der optische Charakter ist positiv.

Die scheinbare rhombische Form dieser Krystalle dürfte auf eine Parallelverwachsung zahlreicher monokliner Individuen vom Typus I nach der Symmetrieebene zurückzuführen sein, zu welcher dann noch eine Zwillingsververwachsung nach der Basis (001) trat. Für die Parallelverwachsung spricht die feine Streifung auf der Basis (001) parallel der Kante b : c (010) : (001). Für die Zwillingsverwachsung spricht der Umstand, dass der Kantenwinkel des Typus I gebildet von den Kanten p : b $(11\bar{1})$: (010) und b : c (010) : $(00\bar{1})$ mit den Krystallwinkeln m : c $(10\bar{1})$:$(00\bar{1})$ und (101) : (001) im Typus II übereinstimmt. Er ist im Typus I berechnet mit $63°38^3/_4'$. Im Typus II zeigten sich Schwankungen zwischen 63°2′ und 64°39′. Es würden demnach die Flächen m (101) und $(10\bar{1})$ nicht aus den Flächen o (111) [— P] sondern aus den Flächen p $(11\bar{1})$ [+ P] des Typus I entstanden sein. Das ausschlaggebende jedoch für eine Zwillingsverwachsung, die zwiefache Auslöschung, konnte auf b (010) wegen der ziemlich genauen Parallelität mit der Kante c : b (001) : (010) und der geringen Dispersion nicht wahrgenommen werden.

Ein festes Verhältnis der Cocazimtsäure zu ihrem Dibromid in krystallographischer Hinsicht lässt sich auf die erwähnten Eigentümlichkeiten nicht gründen. Parallelverwachsungen sind bei den Dibromiden der anderen Zimtsäuren ebenfalls vorhanden, wenn auch nicht so häufig. Eine Zwillingsverwachsung nach der Basis (010) erwähnt auch Bodewig bei der Messung seines Dibromides aus synthetischer Zimtsäure, (Groth, Zeitschrift für Krystallographie 3,391). An den vorliegenden Krystallen konnte die Zwillingsverwachsung auch nicht einmal genau nachgewiesen werden. Das Präparat zeigt ausserdem im Habitus sowohl wie auch in optischer Hinsicht ganz die Eigentümlichkeiten der Storaxzimtsäuredibromide.

Die Frage, ob ein wesentlicher krystallographischer Unterschied der Dibromide besteht, der zugleich die Verschiedenheit der zugrunde liegenden Säuren beweist, ist nicht leicht zu beantworten. Aus folgender Tabelle, in der die krystallographischen Elemente der behandelten Dibromide zum Vergleiche zusammengestellt sind, ist ersichtlich, dass die Dibromide der Heterozimtsäure in der Axenschiefe und im Axenverhältnisse vom synthetischen und vom Storaxpräparate abweichen, im optischen Axenwinkel dagegen nur von letzterem. Das Storaxzimtsäuredibromid und das synthetische Zimtsäuredibromid zeigen nur im optischen Axenwinkel eine Differenz. Mit den Angaben über die gleichzeitige Entstehung der Storaxzimtsäure und der Heterozimtsäure, (Zerfall der synthetischen Säure, Berl. Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 1909. 42, 502), scheinen die oben über die Dibromide gewonnenen Resultate im Einklang zu stehen. Das Dibromid der synthetischen Säure, die in Storaxzimtsäure und Heterozimtsäure zerfällt, nähert sich im Axenverhältnis dem Storaxzimtsäuredibromid und hat mit diesem die Axenschiefe und mit dem Heterozimtsäuredibromid den optischen Axenwinkel gemeinsam. Es dürfte also in ihm sowohl Storaxzimtsäuredibromid wie auch Heterozimtsäuredibromid vereinigt vorhanden sein. Für diese Annahme spricht das stets gestörte Axenbild des synthetischen Präparates, das auf eine nicht einheitliche Substanz hinweist. Das Interferenzbild des Heterozimtsäuredibromides erschien stets klar und deutlich.

Das Axenbild des Storaxzimtsäuredibromides wurde freilich auch nicht immer ungestört beobachtet — jedenfalls enthielt dieses noch Spuren von Heterozimtsäuredibromid — das Präparat aus Kirschlorbeeröl aber, welches aus Storaxzimtsäure hergestellt war, zeigte ein schönes ungestörtes Bild.

Das Dibromid der Zimtsäure aus Coca gleicht in allem den Storaxzimtsäuredibromiden.

Tabelle

der krystallographischen Elemente der Zimtsäuredibromide.

No.	Name	Axen schiefe $\beta =$	Axenverhältnis $a : b : c =$	opt. Axenwinkel in Cedernholzöl für Na-Licht $2H =$
1.	Storaxzimtsäuredibromid aus dest. Storaxester	78°17′	0,24300 : 1 : 0,33670	46°34′ app.
2.	Storaxzimtsäuredibromid aus Storaxzimtsäure aus Kirschlorbeeröl getrennt			46°48′
3.	Storaxzimtsäuredibromid aus Hondurasbalsam			46°50′
4.	Storaxzimtsäuredibromid aus Storaxzimtsäure aus schwer löslicher Benzalmalonsäure			46°57′
5.	Storax-β-säuredibromid	79°46½′	0,24516 : 1 : 0,34196	54°6′
6.	Synthetisches Zimtsäuredibromid aus synthetischer Säure Kahlbaum	78°38′	0,24239 : 1 : 0,35131	55°50′ app.
7.	Synthetisches Zimtsäuredibromid aus synthetischem Benzaldehyd Schimmel (natürlich) dargestellt	77°37½′	0,23916 : 1 : 0,34693	57°2′ app.
8.	Synthetisches Zimtsäuredibromid aus Zimtsäure, regeneriert aus synthetischer Phenylbrommilchsäure			56°52 app.
9.	Heterozimtsäuredibromid Kahlbaum	82°29′	0,25738 : 1 : 0,33846	55°45′
10.	Heterozimtsäuredibromid aus Benzaldehyd nat. Schimmel	82°30′	0,25521 : 1 : 0,33164	55°42′
11.	Heterozimtsäuredibromid aus Heterozimtsäure aus synthetischer Zimtsäure mit SO_4H_2 umgewandelt			58°48′
12.	Heterozimtsäuredibromid aus Heterozimtsäure aus Storaxzimtsäure mit SO_4H_2 umgewandelt			58°
13.	Dibromid der Zimtsäure aus Coca	78°39½′	0,23977 : 1 : 0,34735	46°25′ app.

b. Zimtsäuredichloride.

Die Darstellung des Zimtsäuredichlorids geschieht nach Erlenmeyer durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff befindliche Zimtsäure unter Mitwirkung direkten Sonnenlichtes.

Zur Untersuchung gelangten die Dichloride der Storaxzimtsäure und der synthetischen Zimtsäure.

1.

Storaxzimtsäuredichlorid.

erhalten durch Addition von Chlor an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff. (Privatmitteilung).

$C_6H_5 — CHCl — CHCl — COOH.$

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}24827 : 1 : 0{,}33133.$

Axenschiefe: $\beta = 79°20^1/_4'$

Beobachtete Formen:

c (001) oP	o (111) — P [cf. Fig. 4.]
b (010) $\infty\breve{P}\infty$	p ($1\bar{1}\bar{1}$) + P

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
o : c (111) : (110)	*47°48′	—
o : o (111) : ($1\bar{1}1$)	*20°24′	—
p : p ($1\bar{1}\bar{1}$) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	*24°18′	—
o : b (111) : (010)	79°49′	79°48′
p : b ($1\bar{1}\bar{1}$) : (010)	77°53′	77°51′
p : c ($1\bar{1}\bar{1}$) : ($00\bar{1}$)	60°50′	60°52′
o : p (111) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	71°9′	71°20′
o : p ($1\bar{1}1$) : ($1\bar{1}\bar{1}$)	74°27′	74°10′

Die Krystalle haben die Dimensionen 1 : 0,2 : 0,5 cm, sie sind weiss, in dünneren Tafeln, die sich ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene abspalten liessen, klar

durchsichtig. Die Flächen sind meist glatt und eben, sodass die Reflexbilder scharf und deutlich hervortreten. Nur die Basis ist manchmal matt und gewölbt. Die Pyramidenflächen erscheinen auf beiden Symmetriehälften nicht immer gleichmässig ausgebildet, oft ist die eine nur als feine glänzende Linie sichtbar. Eine Bevorzugung der rechten oder linken Symmetriehälfte findet dabei nicht statt.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und ist gegen die Basis geneigt, die Neigung beträgt für

	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
etwa	26°	28°	$29^1/_2{}^0$.

nach hinten. Das nur im homogenen Lichte sichtbare Interferenzbild ist klar und deutlich. Die Apertur der optischen Axen ziemlich gross. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab

für Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
$2H_0 = 136°12'$	$137°20'$	$138°35'$.

Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität. Der optische Charakter ist also negativ.

Mit Hülfe des Totalreflectometers wurden die drei Brechungsindices für gelbes Licht bestimmt.

Es ergab sich:

$$\alpha = 1{,}648;\ \beta = 1{,}657;\ \gamma = 1{,}661.$$

Der wahre optische Axenwinkel 2V berechnet sich hieraus nach der Formel

$$\cos V = \sqrt{\frac{1/\beta^2 - 1/\gamma^2}{1/\alpha^2 - 1/\gamma^2}},$$

$$2V = 113°48'.$$

Mit Hülfe des Ausdruckes

$$\sin V = \frac{n_D}{\beta} \sin H,$$

in dem n_D der Brechungsquotient des Cedernholzöles für gelbes Licht[1]), 2H die scheinbare Apertur in diesem Öle ist, ergibt sich:

$$2V = 114°48'.$$

[1]) $n_D = 1{,}440$.

2.

Synthetisches Zimtsäuredichlorid.

C_6H_5 — CHCl — CHCl — COOH.

Das Dichlorid der synthetischen Zimtsäure ist bereits von Bodewig (Groth, Zeitschrift für Krystallographie 7,262) und von Fock (Berliner Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1895. 28,2244) gemessen worden. Die Resultate sind im folgenden mit den Ergebnissen dieser Arbeit zum Vergleiche zusammengestellt:

Bodewig:	Fock:	Richarz:
Krystallsystem: monosymmetrisch.		
Axenschiefe β =		
77°23′	77°59′	77°45½′
Axenverhältnis: a : b : c =		
0,2306:1:0,3364	0,2445:1:0,3485	0,24089:1:0,35898

Winkeltabelle.

	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
c : o (001) : (111)	*47°56′	—	*47°54′	—	*48°42′	—
o : p (111) : (11$\bar{1}$)	67°15′	67°1′		68°18′	*65°28′	—
o : o (111) : ($\bar{1}$11)	19°18′	19°14′		19°54′	*20°16′	—
o : b (111) : (010)	80°25′	80°23′	80°3′	79°51′	79°54′	79°52′
p : c (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$)	*65°	—	*63°53′	—	66°8′	66°
p : p (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	23°22′	23°30′	24°38′	—	24°39′	24°46′
o : p (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	*71°14′	—			70°45′	70°32′

Die Resultate weichen nicht viel von einander ab.

Die von Bodewig und Fock beschriebenen Flächen — 2 P 2 (121) und + 2 P 2 (12$\bar{1}$) wurden nirgends aufgefunden.

Die vorliegenden Krystalle sind stets taflig nach der Symmetrieebene (010), nach der Klinodiagonale bis zu 1 cm Länge gestreckt und ebenso hoch. Ihre Farbe ist etwas gelblich, im übrigen aber sind sie klar und durchsichtig. Die Flächen sind glatt und eben und geben gute Spiegel-

bilder. Auch bei diesem Präparate tritt wie bei dem vorigen bisweilen eine Pyramidenfläche auf einer Symmetriehälfte gegenüber der anderen sehr zurück. An vielen Individuen zeigte sich ausserdem eine starke Ausdehnung der Flächen o (111) und ($1\bar{1}1$) in der Richtung ihrer Schnittkante. Die Ausdehnung ist so bedeutend, dass die Flächen p ($11\bar{1}$) und ($1\bar{1}\bar{1}$) dabei fast gänzlich verschwinden.

Die optische Axenebene steht wieder senkrecht zur Symmetrieebene, zur Basis geneigt. Die Neigung beträgt für

Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
ca. 25°	$23^1/_2{}^0$	27°.

nach hinten. Das Interferenzbild erscheint gestört. Es fehlen stets die Hyperbeläste. Im innersten Ringe der Lemniscaten ist nur der Hyperbelscheitel als Punkt deutlich zu erkennen.

Die scheinbare Apertur, in Cedernholzöl gemessen, ergab für

	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht.
app.	$2H_0 = 136°5'$	137°16′	138°25′.

Die Symmetrieaxe ist die zweite Mittellinie und Axe der kleinsten Elasticität. Der optische Charakter ist also negativ.

Beim Vergleiche der beiden Zimtsäuredichloride mit den entsprechenden Dibromiden ergibt sich Isomorphie. Dabei nähert sich das Dichlorid der Storaxzimtsäure im Axenverhältnis und in der Axenschiefe den Storaxzimtsäuredibromiden. Die Axenschiefe weicht von dem an zweiter Stelle behandelten Dibromide nach der Berechnung sogar nur um $3^3/_4'$ ab. Das Dichlorid der synthetischen Zimtsäure neigt dagegen mehr den Dibromiden der synthetischen Zimtsäure zu. Die Axenschiefe weicht von dem Präparate aus synthetischem Benzaldehyd nach der Berechnung nur um 8′ ab. — Optisch weist auch hier das gestörte Interferenzbild des synthetischen Präparates auf eine nicht ein-

heitliche Substanz hin. Das Storaxpräparat zeigte fast immer ein ungestörtes Axenbild. Auffallend aber ist die Abweichung im optischen Axenwinkel uud optischen Charakter von den Dibromiden. Bei den Dibromiden ist die Symmetrieaxe die erste Bisectrix, bei den Dichloriden ist sie die zweite.

Die Dibromide haben positiven optischen Charakter, die Dichloride sind optisch negativ. Die optischen Axenwinkel beider Dichloride stimmen überein, bei den Dibromiden weichen sie um ca 10° von einander ab. —

Eine Verschiedenheit der diesen Dichloriden zugrunde liegenden Zimtsäuren lässt sich ebenso wie bei den Dibromiden mit Sicherheit nicht fesstellen. —

Ein Dichlorid der Heterozimtsäure stand leider nicht zur Verfügung. —

III.

Weitere aromatische Verbindungen.

1.

o-Metoxyzimtsäure.

$CH_3O - C_6H_4 - CH = CH - COOH$.

Dieser Körper wurde erhalten durch Condensation von Methylsalicylaldehyd, essigsaurem Natron und Acetanhydrid. (Privatmitteilung).

Krystallsystem: monosymmetrisch

Axenverhältnis:

$a : b : c = 0{,}83718 : 1 : 0{,}38713$.

Axenschiefe $\beta = 65°34^1/_2'$.

Beobachtete Formen: (Fig. 7)

c (001) o P, m (110) ∞ P b (010) ∞ P̄ ∞, q (011) P̄ ∞.

Winkeltabelle.

	beobachtet	berechnet
c : m (001) : (110)	*70°48′	—
m : m (110) : ($1\bar{1}0$)	*74°38′	—
q : c (011) : (001)	*19°25′	—
m : b (110) : (010)	52°45′	52°41′
q : m (011) : (110)	83°44′	83°48′
q : b (011) : (010)	70°33′	70°35′
q : m (011) : ($\bar{1}10$)	55°49′	$55°51^1/_2'$.

Die schwach gelblichen Krystalle sind wachsglänzend, durchscheinend, die Fäche b (010) opalisierend, die Basis c (001) immer matt.

Die Krystalle sind stets nach der a-Axe bis zu einer Länge von ca. 1 cm gestreckt und etwa 1—2 mm hoch und breit. Nach der Symmetrieebene (010) herrscht vollkommene Spaltbarkeit.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene (010) und ist um etwa 33° gegen die Verticale nach hinten geneigt für gelbes Licht. Für rotes Licht beträgt die Abweichung etwa 31° für grünes Licht 36°—37°. Die Symmetrieaxe, anscheinend die zweite Mittellinie ist die Axe der grössten Elasticität.

Die scheinbare Apertur der optischen Axen, in Cedernholzöl beobachtet, ergab die Werte:

für	Li-Licht	Na-Licht	Tl-Licht
	$2H = 125°55'$	$131°18'$	$137°26'$.

2.

p-Metoxyzimtsäure.

aus Anisaldehyd durch Condensation. (Privatmitteilung).

$$C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH = CH—COOH \end{cases}$$

Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachtete Formen: (Fig. 8)

a (100) $\infty \bar{P} \infty$, c (001) o P

b (010) $\infty \breve{P} \infty$, m (110) $\infty P'$,.

Axenverhältnis:

$a : b = 0{,}82518 : 1$

$A = 102°41'$ $\alpha = 123°36\frac{1}{4}'$

$B = 124°35'$ $\beta = 135°20\frac{1}{2}'$

$C = 68°48'$ $\gamma = 52°44\frac{1}{2}'$

Winkeltabelle.

		beobachtet	berechnet
c : a	(001) : (100)	*55°25′	—
c : b	(001) : ($0\bar{1}0$)	*77°19′	—
a : b	(100) : ($0\bar{1}0$)	*111°12′	—
a : m	(100) : (110)	*27°25′	—
b : m	(010) : (110)	41°23′	$41°15\frac{1}{2}'$
c : m	(001) : (110)	72°50′	$72°54\frac{1}{4}'$

Die ziemlich gut ausgebildeten Krystalle sind stets nach der Vertikalen bis zu einer Länge von 1,5 cm gestreckt. Sie sind weiss, glasglänzend und ziemlich durchsichtig. An zahlreichen Individuen finden sich im Innern Hohlräume, die bisweilen den ganzen Krystall durchsetzen.

Die Flächen sind sämtlich spiegelglatt und geben gute Reflexe. Nach der Basis, nach welcher vollkommene Spaltbarkeit herrscht, wurden zahlreiche Zwillingsverwachsungen beobachtet.

Durch die Basis gesehen, geht eine Auslöschungsrichtung für Na-Licht der Kante c : a (001) : (100) ziemlich genau parallel. Auf m (110) weicht sie, nach der Figur orientiert, von der Verticalen um ca. 2—3° nach vorn ab. Ein Austritt optischer Axen wurde nicht wahrgenommen.

3.

Phenylcyanbrenztraubenester.

$$C_6H_5CH - CO - COOC_6H_5$$
$$|$$
$$CN$$

Dieses Präparat wurde erhalten durch Condensation von Oxalester und Benzylcyanid durch Natriumaethylat. (Privatmitteilung).

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

a : b : c = 0,91792 : 1

Axenschiefe β = 89°22′

Beobachtete Formen: (Fig. 9)

c (001) oP, m (110) ∞ P.

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
c : m (001) : (110)	*89°32′	—
m : m (110) : (1$\bar{1}$0)	*80°7′	—

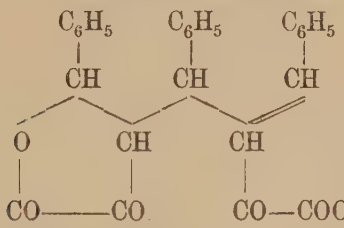
Die wenig durchsichtigen, leicht zerbröckelnden Krystalle zeigen kubischen Habitus. Sie sind ziemlich weich, nach der Basis c (001) spaltbar, weniger nach den anderen Flächen.

Alle Flächen haben wachsartigen Glanz und geben ziemlich gute Spiegelbilder. Die Prismenflächen erscheinen stets parallel ihrer Kante zur Basis gestreift. Auf der Basis erscheint oft eine kastenförmige Vertiefung nach der Kante mit der Prismenfläche.

Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene, ein Austritt optischer Axen wurde nicht beobachtet, die Lemniscaten der Interferenzfigur dagegen waren beim Durchblick durch ein Spaltungstückchen parallel c (001) bei gelbem Lichte zu erkennen. Die Symmetrieaxe ist anscheinend die erste Mittellinie.

4.

Condensationsprodukt aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure.



Dieses Präparat entsteht nach Erlenmeyer neben einem α-Oxolacton und neben der öligen Cinnamoylameisensäure bei der Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure durch Einleiten von Salzsäuregas in das Gemisch der beiden Körper.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis:

a : b : c = 0,57000 : 1 : 0,83372.

Axenschiefe: β = 72°47′18″

Beobachtete Formen: (Fig. 10)

a (100) ∞ P ∞ m (110) ∞ P

b (010) ∞ P̄ ∞ q (011) P̄ ∞.

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
q : b (011) : (010)	*51°28′	—
q : a (011) : (100)	*76°37′	—
m : a (110) : (100)	*28°34′	—
q : m (011) : (110)	59°57′	59°54′
m : b (110) : (010)	61°25′	61°26′
q : q (011) : (0$\bar{1}$1)	77°3′	77°4′
q : m (011) : ($\bar{1}$10)	84°29′	84°34½′

Die kleinen, gelblichen durchsichtigen Krystalle zeigen prismatische Tracht. Die glatten glänzenden Flächen, die sämtlich die Spiegelbilder scharf umgrenzt und ungestört erscheinen lassen, bedecken sich nach kurzer Zeit mit einer weisslichen Schicht, die dem Präparate ein elfenbeinartiges Aussehen verleiht.

Die Krystalle spalten unvollkommen nach einer der Kante q : q (011) : (0$\bar{1}$1) parallelen Richtung.

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Eine Auslöschungsrichtung auf b (010) weicht von der Verticalen für Na-Licht kaum merklich ab. Für Li-Licht beträgt die Abweichung ca. 1° nach vorn, für Tl-Licht ebensoviel nach hinten. Durch die Querfläche gesehen, erscheint der Austritt der optischen Axen mit geneigter Dispersion.

Die Verticale ist anscheinend die erste Mittellinie und Axe der grössten Elasticität. Der scheinbare optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, durch die Fläche a (100) beobachtet, ergab die Werte:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
	2H = 78°41′	79°11′	79°42.

5.

Benzalaceton.

$C_6H_5—CH = CH—CO—CH_3$

Dieses Präparat wurde erhalten durch alkalische Condensation von synthetischem Benzaldehyd mit Aceton nach der Methode von Claisen. (Privatmitteilung.)

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältnis:

a : b : c = 1,05993 : 1 : 2,21820.

Beobachtete Formen: (Fig. 11.)

p (111) P c (001) o P

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
c : p (001) : (111)	*71°53′	—
p : p (111) : ($1\bar{1}1$)	*87°28′	—
p : p (111) : ($11\bar{1}$)	36°13′	36°14′
p : p (111) : ($\bar{1}11$)	81°25′	81°24′

Die glänzenden Krystalle sind wasserhell, durchsichtig. Ihre Dimensionen sind ca. 1 : 1 : 05 cm. Der Habitus ist stets taflig nach der Basis. Die Flächen erscheinen dem blossen Auge meist glatt und eben. Bei geringer Vergrösserung sind auf ihnen aber zahlreiche Furchen und im Innern auch Hohlräume deutlich erkennbar. Die Spiegelbilder, an sich zwar deutlich abgegrenzt, werden deshalb mehr oder weniger durch die diffuse Zurückwerfung des Lichtes verschleiert. Die Härte der Krystalle ist gering, sie zerbröckeln leicht, entstandene Bruchflächen zeigen muschlige Beschaffenheit. Sie strömen einen intensiven aromatischen Geruch aus, der an bittere Mandeln erinnert.

Die optische Axenebene liegt in der Symmetrieebene a c (010). Die Verticale ist die erste Mittellinie und zugleich Axe der kleinsten Elasticität. Der optische Axenwinkel, in Cedernholzöl gemessen, ergab

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
	$2H_a$ = 41°25′	40°25′	40°1′.

In Luft gemessen betrug die scheinbare Apertur

$2E_a = 63^0 59'$ $62^0 28'$ $61^0 57'$

berechnet wurde:

$2E_a = 63^0 56'$ $62^0 20'$ $61^0 48'$.

6.

Benzalmalonsäure.

Krystalle aus Eisessig. Schmelzpunkt 192°—193°.

$$C_6H_5—CH = C \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Krystallsystem: asymmetrisch.

Axenverhältnis: a : b = 1,2762 : 1

Beobachtete Formen: (Fig. 12)

a (100) $\infty \bar{P} \infty$ c (001) o P

b (010) $\infty \breve{P} \infty$ m $(1\bar{1}0)$ ∞ ′P

v (110) ∞ P′

$A = 79^0 35'$ $\alpha = 73^0 44'$

$B = 125^0 51'$ $\beta = 127^0 42'$

$C = 94^0 27'$ $\gamma = 103^0 13'$.

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
c : b (001) : $(0\bar{1}0)$	*100°25′	—
c : m (001) : $(1\bar{1}0)$	*74°50′	—
b : m $(0\bar{1}0)$: $(1\bar{1}0)$	*41°21′	—
a : m (100) : $(1\bar{1}0)$	*44°12′	—
c : a (001) : (100)	54°12′	54°19′
c : v (001) : (110)	56°19′	56°12′
b : v (010) : (110)	45°45′	45°37′
a : v (100) : (110)	48°47′	48°50′
a : b (100) : (010)	85°38′	85°33′

Die Krystalle sind ziemlich klein. Sie sind glasglänzend, durchsichtig. Von den Flächen erscheint die Basis (001) nicht immer glatt und eben, öfters gebogen, zuweilen auch etwas matt. Die Prismenflächen sind immer glatt.

Die Krystalle treten niemals einzeln auf, immer schaaren sie sich zu dichten Aggregaten zusammen, in der Weise dass sich an die Prismenflächen eines grösseren Individuums Haufen von mikroskopisch kleinen Krystallen ansetzen. Auf b (010) wurde die Auslöschungsrichtung beobachtet. Es ergab sich für Na-Licht eine Neigung von ca. 34° gegen die Verticale nach hinten. Der Austritt optischer Axen wurde nicht wahrgenommen. —

7.

δ-Benzallävulinsäure.

$C_5H_5—CH = CD—CO—CH_2—CH_2COOH$.

Diese Säure wurde erhalten durch alkalische Condensation von Benzaldehyd und Lävulinsäure (Privatmitteilung).

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenschiefe: $\beta = 79°59'$

Axenverhältnis:

a : b : c = 1,35884 : 1 : 1,16057.

Beobachtete Formen: (Fig. 13.)

c (001) o P, m (110) ∞ P, a (100) ∞ P ∞,
q (011) P ∞, x (111) — P.

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
c : a (001) : (100)	*79°59′	—
c : q (011) : (011)	*48°48′	—
a : m (110) : (110)	*53°19′	—
m : m (110) : ($\bar{1}$10)	72°23′	72°22′
q : a (011) : (100)	83°26′	83°25′
q : m (011) : ($\bar{1}$10)	47°29′	47°33′
q : m (011) : (110)	57°22′	57°20½′
q : x (011) : (111)	27°25′	27°23′
x : c (111) : (001)	50°53′	50°56½′
x : a (111) : (100)	56°3′	56°
x : m (111) : (110)	33°6′	33°10′
x : m (111) : ($\bar{1}$10)	36°50′	37°3′

Die ziemlich gut ausgebildeten Krystalle weisen stets schöne glatte Flächen auf. Ihr Habitus ist zum Teil säulig nach der Vertikalen, zum Teil taflig nach a (100). Sie sind farblos, durchsichtig, von schönem Glasglanze, auf Bruchflächen irisierend. Die anfangs ziemlich harten und spröden Krystalle verlieren bei längerem Liegen an der Luft ihre Festigkeit und zerbröckeln bei leisem Drucke. Dabei zeigt sich eine unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis c(001).

Die entstehenden Spaltungsflächen sind niemals glatt und eben, sondern zeigen stets die Beschaffenheit muschliger Bruchflächen.

Basis, Quer- und Prismenflächen sind in der Ausbildung immer bevorzugt. Die Klinodomenfläche q (011) steht zurück, winzig klein aber hellspiegelnd ist die Hemipyramidenfläche x (111).

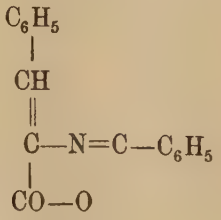
Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Auf der Querfläche a (100) tritt eine optische Axe ziemlich in der Mitte des Gesichtsfeldes aus. Die Dispersion der Mittellinien ist bei diesem Präparate sehr gross, so dass bei Beobachtung der Auslöschung auf a (100) im weissen convergenten Lichte niemals völlige Dunkelheit eintritt, sondern intensive Farben erscheinen.

Die ungünstige Lage der optischen Axen liess eine Bestimmung des optischen Axenwinkels nicht zu.

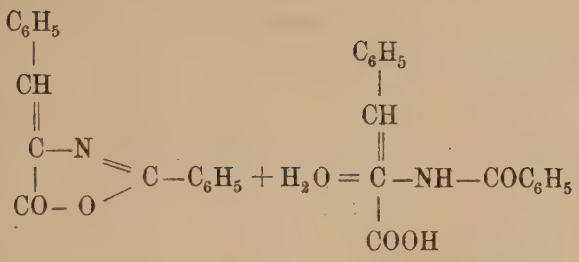
8.

Benzoylamidozimtsäure.

Hergestellt durch Aufspaltung des bei der Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure entstehenden Lactons: (Privatmitteilung.)



mit Natronlauge:



Von K. Haushofer ist eine „Benzoylimidozimtsäure“ gemessen worden (Groth, Zeitschrift für Krystallographie 8,385). Diese Säure existiert jedoch als solche nicht, sondern ist nach Untersuchungen von Professor Erlenmeyer Benzoylamidozimtsäure. (Privatmitteilung.)

	Haushofer:	Richarz:
Krystallsystem:	monosymmetrisch.	
Axenschiefe:	$\beta = 83°20'$	$83°18'$
Axenverhältnis:	$a : b = 1{,}1870 : 1$	$1{,}18740 : 1$

Beobachtete Formen: (Fig. 14)
c (001) o P, b (010) ∞ P̄ ∞, a (100) ∞ P ∞, m (110) ∞ P.

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
c : a (001) : (100)	83°12′	83°20′	*83°18′	—
c : m (001) : (110)	*85°42′	—	85°41′	85°40¼′
a : m (100) : (110)	49°50′	49°44′	*49°41′	—
m : b (110) : (010)	40°13′	40°17′	40°18′	40°19′
m : m (110) : ($1\bar{1}0$)	*99°27′	—	99°16′	99°22′

Die Winkelmessungen stimmen überein und beweisen die Identität der Präparate.

Die vorliegenden Krystalle zeigen stets prismatischen Habitus. Die Dimensionen sind ca. 1 : 2 : 6 mm.

Die Prismenflächen (110) treten hinter den Pinakoiden (100) und (010) sehr zurück, an einzelnen Individuen fehlten sie ganz. Die Querfläche (100) übertrifft vielfach die Symmetrieebene ($01\bar{0}$) an Ausdehnung.

Nach der Basis (001) wurde eine unvollkommene Spaltbarkeit beobachtet. Die schönen glasklaren Krystalle zeigten ein deutliches Axenbild.

Die optische Axenebene liegt in der Symmetrieebene. Die Auslöschungsrichtung, auf b (010) beobachtet, weicht für weisses Licht nur wenig von der Verticalen ab, so dass der scheinbare optische Axenwinkel durch a (100) beobachtet werden konnte, er beträgt in Cedernholzöl:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
	$2H = 105^{0}12'$	$104^{0}58'$	$104^{0}42'$.

Auch konnte zur annähernden Bestimmung der Brechungsquotienten α und γ ein Prisma mit kleinem brechenden Winkel geschliffen werden, dessen brechende Kante die Vertikale bildete. Die Symmetrieebene (010) blieb als Incidenzfläche erhalten, die Strahlen fielen senkrecht auf. Es ergab sich für den vertical schwingenden Strahl:

für	Li-Licht,	Na-Licht,	Tl-Licht
(also annähernd $= \alpha$) $=$	1,57271	1,57523	1,57792

und für den horizontal schwingenden Strahl:

(also annähernd $= \gamma$) $=$	1,65793	1,66021	1,66275.

Demnach ist die verticale Axe die Axe der grössten Elasticität.

9.

d-Phenylmilchsäure.

$C_6H_5CHOH—CH_2COOH$

Dargestellt aus Storaxsäure über Phenylbrommilchsäure. (Privatmitteilung).

Krystallsystem: asymmetrisch.
Axenverhältnis: $b : c = 1 : 10571$.
Beobachtete Formen: (Fig. 15.)

a (100) $\infty \bar{P} \infty$ c (001) oP

b (010) $\infty \breve{P} \infty$ p (011) $P'\breve{\infty}$

$\alpha = 112^{0}12'$ $A = 96^{0}48'$
$\beta = 132^{0}8'$ $B = 127^{0}18'$
$\gamma = 63^{0}28'$ $C = 73^{0}41'$

Winkeltabelle:

	beobachtet	berechnet
a : b (100) : (010)	*106°19′	—
a : c (100) : (001)	*52°42′	—
b : c (010) : (001)	*83°12′	—
p : c (011) : (001)	*43°24′	—
p : a (011) : (100)	46°22′	46°16′
p : b (011) : (010)	53°27′	53°24′

Die etwas gelblichen ca. 1 cm hohen Krystalle sind durchsichtig und teils säulig teils taflig nach der Querfläche ausgebildet. Sie treten selten als einzelne lose Individuen auf, meistens ballen sie sich zu dichten, sternförmigen Aggregaten zusammen. Von den Flächen erscheint die Basis immer gewölbt, auch rillig und lässt nur schwer das richtige Spaltbild erkennen. Aus zahlreichen Beobachtungen wurde das Mittel genommen. Die anderen Formen dagegen, besonders das Hemidoma p (011), sind glatt und eben und geben deutliche Signale. An manchen Individuen tritt die Hemidomenfläche p (011) zurück und ist neben der vorherrschenden Basis nicht immer deutlich zu erkennen. An anderen wieder sind p (011) und c (001) gleichmässig ausgebildet. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die optische Axenebene schneidet die Kanten a:b(100):(010) und verläuft, nach der Figur orientiert, von rechts unten nach links oben. Die Auslöschungsrichtung auf a (100) bildet für weisses Licht mit der Vertikalen einen Winkel von etwa 13°, auf b(010) einen Winkel von ca. 28° nach vorn. Durch die Querfläche gesehen erscheint eine optische Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes. —

Lebenslauf.

Ich, Walter Richarz, bin geboren zu Berlin am 24. August 1875 als Sohn des kronprinzlichen Beamten Lorenz Richarz und seiner Ehefrau Anna Richarz geb. Hering. Ich besuchte das Friedrich-Werdersche Gymnasium zu Berlin und das Kgl. Gymnasium zu Öls, das ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Ich studierte zunächst 1897—1900 in Berlin und Breslau Theologie und war darauf ein Jahr praktisch tätig. 1901—1904 widmete ich mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften, 1905—1906 speciell der Physik, und in den Jahren 1908—1910 konnte ich vorliegende Arbeit im Mineralogischen Institut der Universität Breslau anfertigen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Übungen der Herren:

Arnold, Baumgartner, Ebbinghaus, Erdmann, Frech, Freudenthal, Gunkel, v. Haase, Harnack, W. Herz, Hintze, Juncker, Kaftan, Kawerau, Kittel, Ladenburg, Löhr, London, Lummer, O. E. Meyer, K. Müller, E. Neumann, Rosanes, Runze, Sachs, Schäfer, W. Schmidt, W. Stern, Sturm, Wrede.

Fig. 1.

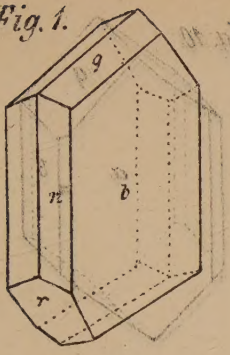


Fig. 2.

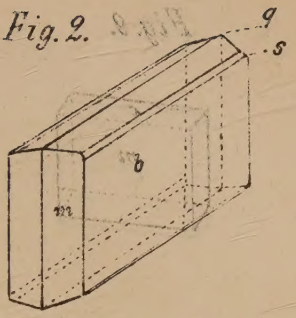


Fig. 3.

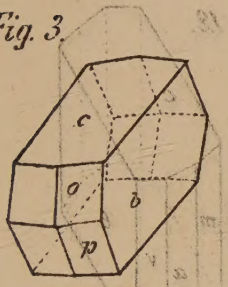


Fig. 4.

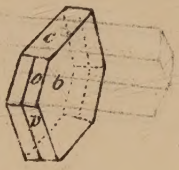


Fig. 5.

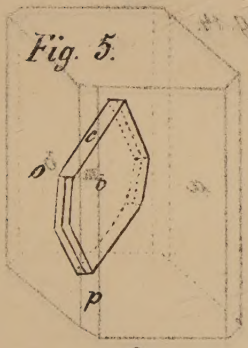


Fig. 6.

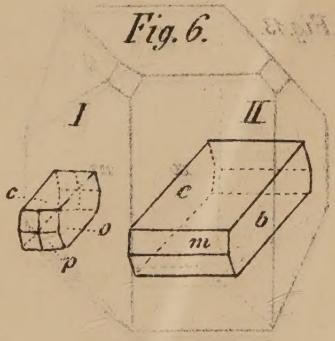


Fig. 7.

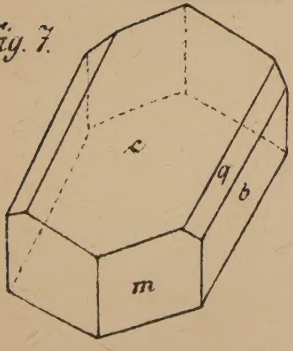


Fig. 8.

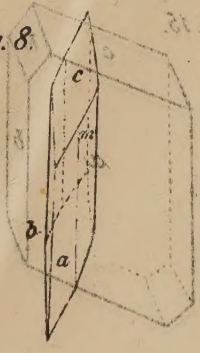


Fig. 9.

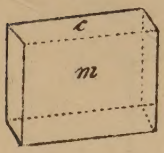


Fig. 10.

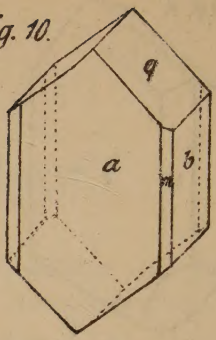


Fig. 11.

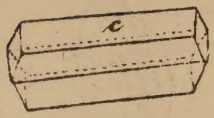


Fig. 12.

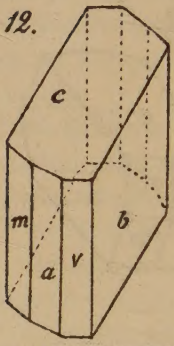


Fig. 13.

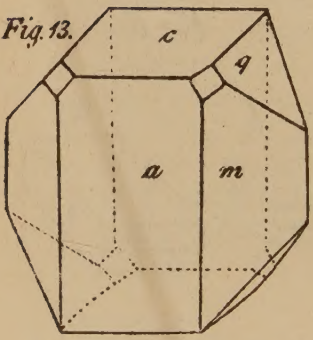


Fig. 14.

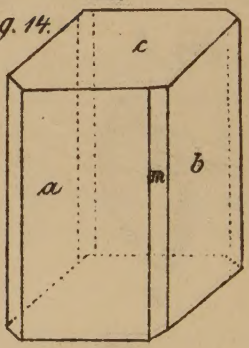


Fig. 15.